

PAT-NO: JP406179788A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06179788 A
TITLE: POLYVINYL CHLORIDE RESIN MOLDING MATERIAL
PUBN-DATE: June 28, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
OHATA, HIROYUKI
ENDO, FUMIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIN ETSU POLYMER CO LTD	N/A
NISSHIN CHEM IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP04352892

APPL-DATE: December 14, 1992

INT-CL (IPC): C08L027/06, C08K005/10 , C08L051/08 , C08L051/08

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a new polyvinyl chloride resin molding material having excellent non-blocking property, stain resistance and abrasion resistance and extremely low bleeding tendency by compounding a PVC resin with a polycarboxylic acid ester-type plasticizer and a specific acrylic-modified polyorganosiloxane.

CONSTITUTION: The material is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a polyvinyl chloride resin with (B) 5-150 pts.wt. of a polycarboxylic acid ester-type plasticizer (preferably an aromatic dicarboxylic acid. such as dioctyl phthalate) and (C) 5-100 pts.wt. of an acrylic-modified polyorganosiloxane produced by the emulsion graft copolymerization of (i) a

polyorganosiloxane
containing 0.01-0.1mol% of an organosiloxane unit having
(meth)acryloylalkyl
group with (ii) a mixture of methyl methacrylate and $\leq 10\text{mol}\%$
(based on the
methyl methacrylate) of a functional group monomer selected from 2-
hydroxyethyl (meth)acrylate and 2-hydroxypropyl (meth)acrylate at a
weight
ratio (i/ii) of 4/6 to 8/2.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1994-245765

DERWENT-WEEK: 199430

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: PVC-type resin moulding material of high non-stickiness
- comprising poly:carboxylic acid ester-type plasticisers
and acrylic! poly:organo:siloxane compounded

PATENT-ASSIGNEE: NISSHIN CHEM IND CO LTD[NISV] , SHINETSU POLYMER KK[SHPL]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0352892 (December 14, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 06179788 A</u>	June 28, 1994	N/A
010 C08L 027/06		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 06179788A	N/A	1992JP-0352892
December 14, 1992		

INT-CL (IPC): C08K005/10, C08L027/06 , C08L051/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06179788A

BASIC-ABSTRACT:

The material comprises 100 pts. wt. (A) PVC-type resins with 5-150 pts. wt.

(B) polycarboxylic acid ester-type plasticisers and 5-100 pts. wt.
(c)

acrylic-modified polyorganosiloxane compounded. (C) is obtd. by emulsion graft polymerising (a) a mixt. of methyl methacrylate and up to 10 mol.%, based on

it, of at least one functional gp. monomer selected from 2-hydroxyethyl

(meth)acrylates and 2-hydroxypropyl (meth)acrylates onto (b) polyorganosiloxanes of formula (I), contg. 0.01 to 0.1 mol.% organosiloxane

contg. (meth)acryloylalkyl in wt. ratio of (b)/(a) of 4/6 to 8/2.

R1, R2 and

R3 = same or different and 1-20C hydrocarbon or halogenated hydrocarbon; Y =

(meth)acryloylalkyl; Z1 and Z2 = same or different and H, lower alkyl or (I)

(R4 and R5 = same or different and 1-20C hydrocarbon or halogenated hydrocarbon; R6 = 1-20C hydrocarbon, halogenated hydrocarbon or (meth)acryloylalkyl); m = positive integer of up to 10000; n = integer of at least 1.

ADVANTAGE - The moulding material provides mouldings having high non-stickiness, stain resistance and abrasion resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PVC TYPE RESIN MOULD MATERIAL HIGH NON STICKY COMPRISE POLY

CARBOXYLIC ACID ESTER TYPE PLASTICISED POLYACRYLIC POLY ORGANO

SILOXANE COMPOUND

DERWENT-CLASS: A14 A26

CPI-CODES: A04-E02B; A04-F06B; A07-A02B; A08-P01; A10-C03B; A10-E01;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 C1 7A ;
H0000 ; H0011*R ; S9999 S1434 ; P1796 P1809

Polymer Index [1.2]

017 ; G0986 G0975 D01 D51 D55 D11 D10 D12 D58 D63 F41 F81 F87 D69
7A*R H0204 ; R01454 G0362 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12
D51 D53 D58 D63 D85 F27 F26 F41 ; R24023 G0362 G0340 G0339 G0260
G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D86 F27 F26 F41 ; R01463

G0408

G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D86 F27
F26 F41 ; R24015 G0408 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12

D51

D53 D58 D63 D87 F27 F26 F41 ; S9999 S1434 ; L9999 L2528 L2506 ;
L9999 L2551 L2506 ; H0022 H0011 ; H0033 H0011 ; P0088

Polymer Index [1.3]

017 ; ND00 ; ND04 ; K9745*R ; B9999 B5323 B5298 B5276 ; B9999
B5287

B5276 ; B9999 B3485*R B3372 ; B9999 B5094 B4977 B4740

Polymer Index [1.4]

017 ; D01 F41 E30*R ; A999 A384

Polymer Index [2.1]

017 ; P1445*R F81 Si ; M9999 M2017 ; M9999 M2186 ; M9999 M2813 ;

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-179788

(43)公開日 平成6年(1994)6月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	L F C	9166-4 J		
C 0 8 K 5/10	K G Y	7242-4 J		
C 0 8 L 51/08	L L S	7142-4 J		
	L L T	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-352892	(71)出願人	000190116 信越ポリマー株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号
(22)出願日	平成4年(1992)12月14日	(71)出願人	000226666 日信化学工業株式会社 福井県武生市北府2丁目17番33号
		(72)発明者	大畠 宏之 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内
		(72)発明者	遠藤 文郎 埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信越ポリマー株式会社東京工場内
		(74)代理人	弁理士 阿形 明 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリ塩化ビニル系樹脂成形材料

(57)【要約】

【構成】 (A)ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、(B)ポリカルボン酸エステル系可塑剤5～150重量部、(C)(a)(メタ)アクリロイルアルキル基含有オルガノシロキサン単位を0.01～0.1モル%含有するポリオルガノシロキサンに、(b)メチルメタクリレートと、その10モル%以下の、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の官能基モノマーの混合物を(a)/(b)の重量比4/6～8/2の範囲の割合で乳化グラフト共重合させて得られるアクリル変性ポリオルガノシロキサン5～100重量部を配合して成るポリ塩化ビニル系樹脂成形材料。

【効果】 特に非粘着性、耐汚染性及び耐摩耗性が要求される成形品の材料として好適に用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、(B) ポリカルボン酸エステル系可塑剤5～150重量部、(C) (a) (メタ) アクリロイルアルキル基含有オルガノシロキサン単位を0.01～0.1モル%含有するポリオルガノシロキサンに、(b) メチルメタクリレートと、その10モル%以下の、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレートから選択される少なくとも1種の官能基モノマーとの混合物を(a)/(b)の重量比4/6～8/2の範囲の割合で乳化グラフト共重合させて得られるアクリル変性ポリオルガノシロキサン5～100重量部を配合して成るポリ塩化ビニル系樹脂成形材料。

【請求項2】 (B) 成分のポリカルボン酸エステル系可塑剤が芳香族ジカルボン酸エステルである請求項1記載のポリ塩化ビニル系樹脂成形材料。

【請求項3】 (C) 成分中の(a) がオクタアルキルシクロテトラシロキサンから誘導されたものである請求項1記載のポリ塩化ビニル系樹脂成形材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、新規なポリ塩化ビニル系樹脂成形材料、特に非粘着性、耐汚染性及び耐摩耗性が要求される成形品の材料として好適な、特定のアクリル変性ポリオルガノシロキサンで改質されたポリ塩化ビニル系樹脂成形材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリ塩化ビニル系樹脂は、汎用樹脂として多くの分野において広く用いられており、その中で可塑剤を添加してなる軟質ポリ塩化ビニル系樹脂成形材料のうち、可塑剤を多量に添加した柔軟性の高いものは成形品としたときに成形体品表面にベタツキ感が発生し、またほこり、砂、糸屑などの汚染物質がなかなか排除しにくくなり、製品としての価値が低下するという欠点があった。

【0003】このポリ塩化ビニル系樹脂成形品に、非粘着性、耐汚染性、耐摩耗性を付与する方法としては、これまで例えば、その表面を粗くして表面粘着性を抑制するため部分架橋塩化ビニル系樹脂を用いて、ゲル化の程度を変化させて成形品の表面に凹凸を形成させる方法や脂肪酸アミド系、高級アルコール系、脂肪酸エステル系の滑剤などを該樹脂に配合して成形品表面の粘着性を改善する方法、あるいは、成形品表面にウレタン、アクリル、エポキシ系などの塗料を、自然乾燥又は熱乾燥させるか、紫外線架橋や電子線架橋などにより硬化した二次加工による方法などが用いられてきた。

【0004】しかしながら、第一の方法では、光沢のある製品外観は得られないし、また第二の滑剤を配合する方法においては、十分な非粘着性、耐汚染性、耐摩耗性

を得るためには滑剤を多量に添加する必要があり、その結果、滑剤のブリードによる外観不良や加工性不良、さらにはアッセンブリ工程における他部材との接着不良などを起こすなどの欠点があった。一方、第三の二次加工による方法は、新たな加工工程を必要とするため、操作が煩雑でコスト高になるのを免れないし、表面硬度が高いものを用いた場合には、本来の柔軟性がそこなわれやすいという欠点があった。

【0005】他方、この発明者らは、先にポリ塩化ビニル系樹脂に対し、可塑剤及び特定のアクリル変性ポリオルガノシロキサンを配合し、摺動性、耐摩耗性の良好な成形品を与える樹脂組成物を提案したが(特開平3-281556号公報)、この組成物において、摺動性、耐摩耗性を高くするには、メルカプトプロピルメチルシロキサンのような特殊な官能基をもつシロキサン単位を多く含むポリオルガノシロキサンを用いる必要があるため、コスト面で実用化しにくいという欠点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来のポリ塩化ビニル系樹脂成形材料が有する欠点を克服し、得られる成形品の表面光沢を自由に設定でき、添加剤のブリードによるトラブルもなく、かつ二次加工も必要とせず経済的に有利であって、特に非粘着性、耐汚染性及び耐摩耗性が要求される成形品の材料として好適なポリ塩化ビニル系樹脂成形材料を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有するポリ塩化ビニル系樹脂成形材料を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリ塩化ビニル系樹脂に、ポリカルボン酸エステル系可塑剤及び特定のアクリル変性ポリオルガノシロキサンを所定の割合で配合した成形材料により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、(A) ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、(B) ポリカルボン酸エステル系可塑剤5～150重量部、(C) (a) (メタ) アクリロイルアルキル基含有オルガノシロキサン単位を0.01～0.1モル%含有するポリオルガノシロキサンに、(b) メチルメタクリレートと、その10モル%以下の、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレートから選択される少なくとも1種の官能基モノマーとの混合物を(a)/(b)の重量比4/6～8/2の範囲の割合で乳化グラフト共重合させて得られるアクリル変性ポリオルガノシロキサン5～100重量部を配合して成るポリ塩化ビニル系樹脂成形材料を提供するものである。

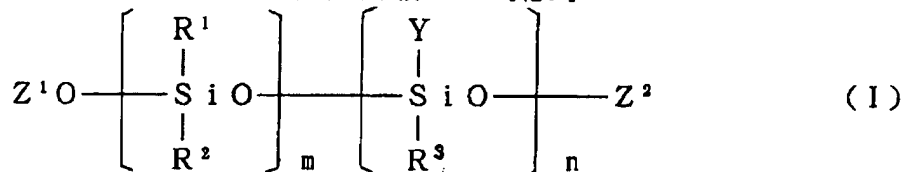
【0009】本発明の成形材料において、(A) 成分として用いられるポリ塩化ビニル系樹脂については特に制限はなく、従来公知のもの、例えば塩化ビニル単独重合

体、後塩素化塩化ビニル重合体、部分架橋化塩化ビニル重合体、あるいは塩化ビニルと共重合可能な単量体との共重合体などの中から任意のものを選択して用いることができる。また、塩化ビニル系樹脂が50重量%以上含まれる限り、他の樹脂、例えばアクリル系樹脂、塩素化ポリエチレンなどのオレフィン系樹脂などとのブレンド体やアロイであってもよい。

【0010】前記共重合体における共重合可能な単量体としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニルオクチルエーテルなどのアルキルビニルエーテル、エチレン、プロピレン、スチレンなどの α -オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸又はその酸無水物、塩化ビニリデン、臭化ビニル、各種ウレタンなどが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。このような共重合体の中で、特に好ましいものとしては、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸共重合体及び塩化ビニル-ウレタン共重合体が挙げられる。

【0011】これらのポリ塩化ビニル系樹脂は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、またその平均重合度は300~10,000の範囲にあることが望ましい。平均重合度の相異なるものを適宜ブレンドして用いることもできる。該平均重合度が300未満では十分な強度が得られないし、10,000を超えると加工性が低下する傾向がみられる。成形材料が高流動性を必要とする場合には平均重合度が低いものを選べばよいし、高弾性を必要とする場合には平均重合度が高いものを選べばよい。

【0012】本発明の成形材料においては、(B)成分*



{式中の R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ同一又は異なる炭素数1~20の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基、Yは(メタ)アクリロイルアルキル基、 Z^1 及び Z^2

*としてポリカルボン酸エステル系可塑剤が用いられる。

このポリカルボン酸エステル系可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジウンデシルフタレート、トリオクチルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート、ピロメリットなどの芳香族多塩基酸のアルキルエステル、ジブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジブチルアゼレート、ジオクチルアゼレート、ジイソノニルアゼレートなどの脂肪族多塩基酸のアルキルエステル、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸などの多価カルボン酸とエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコールなどの多価アルコールとの分子量600~8,000程度の重縮合体の末端を一価アルコール又は一価カルボン酸で封鎖したものなどのポリエステル系可塑剤などが挙げられる。

【0013】これらのポリカルボン酸エステル系可塑剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、他の可塑剤、例えばリン酸エステル系やエポキシ系可塑剤と併用してもよい。前記ポリカルボン酸エステル系可塑剤の中では、ジオクチルフタレートやイソノニルフタレートのような芳香族ジカルボン酸エステルが、前記した(A)成分としてのポリ塩化ビニル系樹脂が高重合度(平均重合度2000以上)である場合にブリードが少ないので好ましい。

【0014】本発明の成形材料においては、該可塑剤は前記(A)成分のポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、5~150重量部の範囲で用いられる。この量が5重量部未満では可塑性効果が十分に発揮されず、150重量部を超えると機械的特性、非粘着性及び耐汚染性が低下する傾向が見られる。

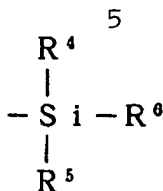
【0015】本発明の成形材料においては(C)成分としてアクリル変性ポリオルガノシロキサンが用いられる。このアクリル変性ポリオルガノシロキサンは、

(a)一般式

【化1】

※²はそれぞれ同一又は異なる水素原子、低級アルキル基又は

【化2】



(I I)

〔R⁴ 及び R⁵ は、それぞれ同一又は異なる炭素数 1～20 の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基、R⁶ は炭素数 1～20 の炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基又は (メタ) アクリロイルアルキル基である〕で示される基、m は 10,000 以下の正の整数、n は 1 以上の整数である〕で表わされる (メタ) アクリロイルアルキル基含有オルガノシロキサン単位を 0.001～0.1 モル% 含有するポリオルガノシロキサンに、(b) メチルメタクリレートと、その 10 モル% 以下の、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート及び 2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートから選択される少なくとも 1 種の官能基モノマーとの混合モノマーを、乳化グラフト共重合させることにより製造される。

【0016】前記一般式 (I) で表わされるポリオルガノシロキサンにおいては、R¹、R² 及び R³ はそれぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基やフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基などの炭素数 1～20 の炭化水素基又はこれらの炭化水素基の炭素原子に結合した水素原子の少なくとも 1 つをハロゲン原子で置換した炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基であって、R¹、R² 及び R³ は、それぞれ同一であってもよいし、たがいに異なってもよい。

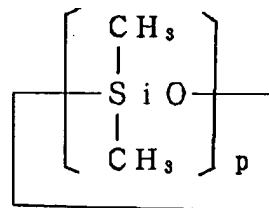
【0017】また、Y は γ-アクリロキシプロピル基や γ-メタクリロキシプロピル基などの (メタ) アクリロイルアルキル基である。Z¹ 及び Z² は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基又は前記一般式 (I I) で示されるトリオルガノシリル基であり、このトリオルガノシリル基における R⁴ 及び R⁵ は、それぞれ同一又は異なる炭素数 1～20 の炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基、R⁶ は炭素数 1～20 の炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基又は (メタ) アクリロイルアルキル基である。該トリオルガノシリル基における炭素数 1～20 の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基及び (メタ) アクリロイルアルキル基としては、前記に例示したものを挙げるのが*

* できる。該 Z¹ と Z² は、それぞれ同一であってもよいし、たがいに異なるものであってもよい。さらに、m は 10,000 以下の正の整数、好ましくは 500～8,000 の範囲の整数であり、n は 1 以上の整数、好ましくは 1～10 の範囲の整数である。

【0018】該 (a) 成分の一般式 (I) で表わされるポリオルガノシロキサンにおいては、(メタ) アクリロイルアルキル基含有オルガノシロキサン単位を 0.01～0.1 モル% 含有することが必要である。この (メタ) アクリロイルアルキル基が 0.01 モル% 未満では耐汚染性及び非粘着性の向上効果が発揮されないし、0.1 モル% を超えると当該アクリル変性ポリオルガノシロキサンの架橋度が高くなりすぎ、ポリ塩化ビニル系樹脂への分散性、成形性が低下する。

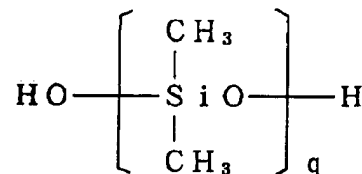
【0019】前記一般式 (I) で示されるポリオルガノシロキサンは、原料として、例えば一般式

【化3】



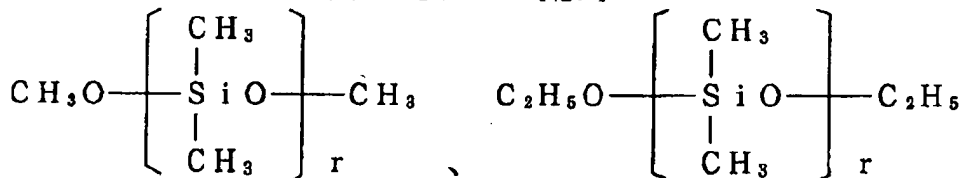
(式中の p は 3～6 の整数である) で示される環状ポリオルガノシロキサン、一般式

【化4】



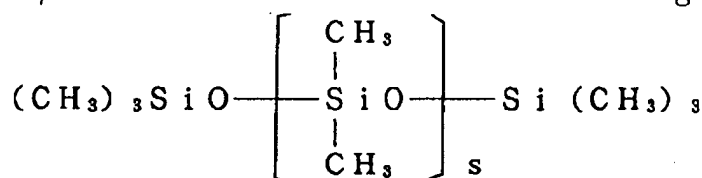
(式中の q は正の整数である) で示される分子鎖両末端が水酸基で封鎖された液状ポリジメチルシロキサン、一般式

【化5】



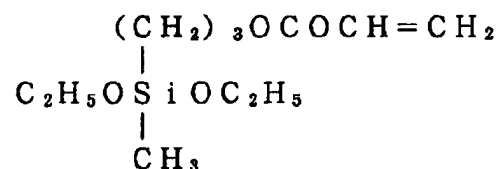
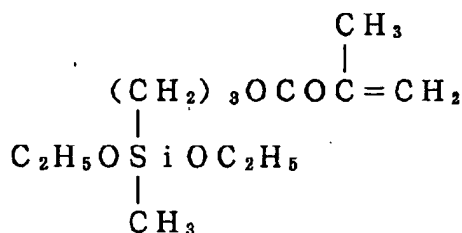
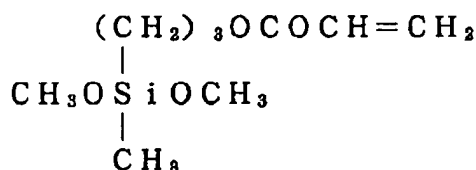
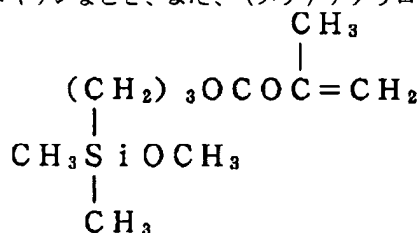
(式中の r は正の整数である) で示される分子鎖両末端がアルコキシ基で封鎖された液状ポリジメチルシロキサ※ン、一般式

【化6】



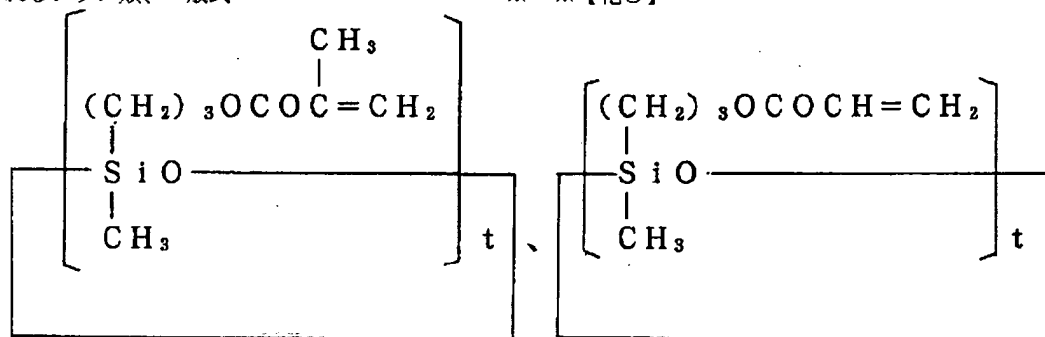
(式中のsは0又は1以上の整数である)で示される分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンなどを、また、(メタ)アクリロイルア*

*ルキル基を導入するための原料として、例えば式【化7】



で示されるシラン類、一般式

※ ※【化8】



(式中のtは3~6の整数である)で示される環状シラン類、又はそれらの加水分解生成物などを、さらに所望に応じ本発明の目的をそこなわない程度の量の三官能性のトリアルコキシシラン及びその加水分解生成物などを用い、反応させることにより製造することができる。

【0020】次に、一般式(I)で示されるポリオルガノシロキサンの製造方法の異なった例について説明すると、まず第1の方法は、原料として、例えば前記のオクタメチルシクロテトラシロキサンのような環状低分子シロキサンと(メタ)アクリロイルアルキルをもつジアルコキシシラン化合物やその加水分解物を用い、強アルカリ性又は強酸性触媒の存在下に重合させることにより、高分子量のポリオルガノシロキサンを得る方法である。このようにして得られた高分子量のポリオルガノシロキ★50

★サンは、次工程の乳化グラフト共重合に供するために、適当な乳化剤の存在下に水性媒体中に乳化分散させる処理が施される。

【0021】次に、第2の方法は、原料として、例えば前記の低分子ポリオルガノシロキサンと、(メタ)アクリロイルアルキルをもつジアルコキシシランやその加水分解物とを用い、スルホン酸系界面活性剤や硫酸エステル系界面活性剤の存在下に、水性媒体中において乳化重合させる方法である。この乳化重合の場合、同様な原料を用い、アルキルトリメチルアンモニウムクロリドやアルキルベンジルアンモニウムクロリドなどのカチオン性界面活性剤により、水性媒体中に乳化分散させたのち、適当量の水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの強アルカリ性化合物を添加して重合させることもでき

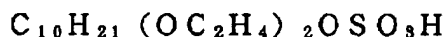
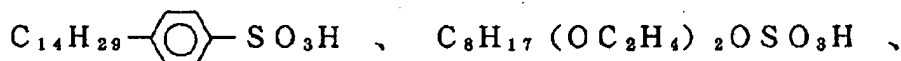
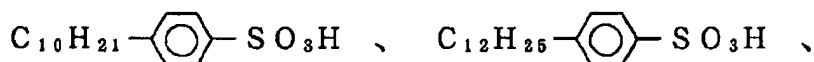
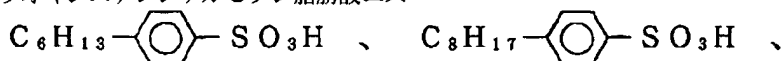
る。

【0022】前記第1の方法において用いられる強アルカリ性重合触媒としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルスルホニウムヒドロキシドなどが、強酸性重合触媒としては、例えば硫酸、トリフロロメタンスルホン酸などが挙げられる。これらの触媒は、いずれも重合終了後に中和することにより、触媒活性が消失する。また、第1の方法で得られた高分子量のポリオルガノシロキサンを乳化させるための乳化剤

*テル、シヨ糖脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシル硫酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルアンモニウムクロリド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリドなどのカチオン性界面活性剤が挙げられる。

【0023】一方、第2の方法において、乳化重合によりポリオルガノシロキサンのエマルジョンを製造する場合に用いられるスルホン酸系界面活性剤及び硫酸エステル系界面活性剤は、乳化剤と重合触媒を兼ねるものであり、このようなものとしては、例えば、

【化9】



で示される化合物、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェニル硫酸ナトリウムなどが挙げられる。これらのうち、硫酸エステル塩類は、乳化終了後に陽イオン交換樹脂と接触させることにより対応する酸に変わり、重合触媒として機能するようになる。乳化重合終了後は、酸型となっている界面活性剤を中和して触媒活性を消失させればよい。また、カチオン系乳化剤としては、前記のような第四級アンモニウム塩系が主として用いられ、乳化重合後は塩基型となっている界面活性剤を中和して触媒活性を消失させればよい。

【0024】このようにして得られた前記一般式(I)で示されるポリオルガノシロキサンは、その分子量が小さいと、成形材料から得られる成形体に非粘着性や耐汚染性などを付与する効果が劣るようになるので、分子量はできるだけ大きい方が好ましい。このため、第1の方法においては、重合においてポリオルガノシロキサンを高分子量のものとしておき、これを乳化分散することが必要であり、また、第2の方法においては、乳化重合後に施される熱成処理の際に、温度を低くすればポリオルガノシロキサンの分子量が大きくなるので、熱成温度は※50

※30℃以下、好ましくは15℃以下とするのが有利である。

【0025】本発明において、前記一般式(I)で表わされるポリオルガノシロキサンに、グラフト共重合させる(b)成分の単量体としては、メチルメタクリレートと10モル%以下の2-ヒドロキシエチル(メタ)クリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の官能基モノマーとの混合物が用いられる。混合物中の官能基モノマーはアクセンプリー工程における他の部材との接着性を向上させる効果があるが、他の部材の材質によって十分接着性を保持できる場合には使用しなくてもよい。官能基モノマーの量が10モル%を超えると、得られるアクリル変性ポリオルガノシロキサンとポリ塩化ビニル系樹脂の混和性が低下するとともに、成形材料の加工性や非粘着性、耐汚染性が不十分となる傾向がみられる。

【0026】本発明の成形材料における(C)成分のアクリル変性ポリオルガノシロキサンは、前記(a)成分のポリオルガノシロキサンと(b)成分の単量体とを重量比4/6~8/2の範囲の割合で用いて、乳化重合法

11

により、グラフト共重合させることにより得られる。該 (a) 成分のポリオルガノシロキサンの使用割合が前記範囲より少ないと、得られるアクリル変性ポリオルガノシロキサンは、ポリオルガノシロキサン自体がもつ効果を十分に発揮することができないし、前記範囲より多いと該アクリル変性ポリオルガノシロキサンはポリ塩化ビニル系樹脂との混和性が低下し、非粘着性及び耐汚染性が低下しやすくなる傾向がみられる。

【0027】前記 (a) 成分と (b) 成分との乳化グラフト共重合は、該 (a) 成分としてポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを用い、通常のラジカル開始剤を使用して、公知の乳化重合法によって行うことができる。前記ラジカル開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素水、*t*-ブチルハイドロペルオキシド、アゾビスアミジノプロパンの塩酸塩などの水溶性タイプ、ベンゾイルペルオキシド、キュメンヒドロペルオキシド、ジブチルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、クミルペルオキシネオデカノエート、クミルペルオキシオクトエート、アゾビスイソブチロニトリルなどの油溶性タイプなどが挙げられる。さらに、必要に応じ、酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、L-アスコルビン酸、糖類、アミン類などの還元剤を併用したレドックス系も使用することができる。

【0028】また、乳化剤としては、(a) 成分の水性エマルジョン中に乳化剤が含有されているので、必ずしも新たに使用しなくてもよいが、重合中の凝塊発生防止やエマルジョンの安定性向上のため、乳化剤を適宜添加してもよい。ここで、使用される乳化剤としては、例えばアルキル又はアルキルアリアル硫酸塩若しくはスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩などのアニオン性乳化剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルアンモニウムクロリドなどのカチオン性乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンカルボン酸エステルなどのノニオン性乳化剤などを好ましく挙げることができる。

【0029】このような乳化重合法により、前記 (C) 成分のアクリル変性ポリオルガノシロキサンがエマルジョン状態で得られるが、該アクリル変性ポリオルガノシロキサンを単離するには、このエマルジョンに無機塩水溶液や水溶性有機溶剤などを加えてエマルジョン粒子を凝集させたのち、ろ別し、水洗、乾燥して、粉末状とすればよい。

【0030】本発明の成形材料においては、前記 (C) 成分のアクリル変性ポリオルガノシロキサンは、(A) 成分のポリ塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して 5～100 重量部の割合で配合することが必要である。この量が 5 重量部未満では成形体の非粘着性や耐汚染性に劣り、本発明の効果が十分に発揮されないし、100 重量

12

部を超えるとその量の割には効果の向上が認められないので、目的に応じ適宜選択するのが好ましい。

【0031】本発明の成形材料には、所望に応じ本発明の目的をそこなわない範囲で、従来ポリ塩化ビニル系樹脂に慣用されている各種添加成分、例えば安定剤、充てん剤、滑剤、着色剤、改質剤などを添加することができる。

【0032】該安定剤としては、例えば三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、ケイ酸鉛、鉛白 (塩基性炭酸鉛) などの鉛系安定剤、カリウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、鉛などの金属と、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、ベヘン酸などの脂肪酸とから誘導される金属セッケン系安定剤、アルキル基、エステル基と脂肪酸塩、マレイン酸塩、含硫化物から誘導される有機スズ系安定剤、Ba-Zn系、Ca-Zn系、Ba-Ca-Sn系、Ca-Mg-Sn系、Ca-Zn-Sn系、Pb-Ba系、Pb-Ba-Ca系などの複合金属セッケン系安定剤、バリウム、亜鉛などの金属基と、2-エチルヘキサン酸、イソデカン酸、トリアルキル酢酸などの分枝脂肪酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸などの不飽和脂肪酸、ナフテン酸などの脂環族酸、石炭酸、安息香酸、サリチル酸、それらの置換誘導体などの芳香族酸といった通常2種類以上の有機酸から誘導される金属塩系安定剤、これら安定剤を石油系炭化水素、アルコール、グリセリン誘導体などの有機溶剤に溶解し、さらに亜リン酸エステル、エポキシ化合物、発色防止剤、透明性改善剤、光安定剤、酸化防止剤、プレートアウト防止剤、滑剤などの安定化助剤を配合して成る金属塩液状安定剤などといった金属系安定剤の他、エポキシ樹脂、エポキシ化植物油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステル、エポキシ化芳香族酸アルキルエステルなどのエポキシ化合物、リンがアルキル基、アリアル基、シクロアルキル基、アルコキシル基などで置換され、かつプロピレングリコールなどの2価アルコール、ヒドロキノン、ビスフェノールAなどの芳香族化合物を有する有機亜リン酸エステル、BHTや硫黄やメチレン基などで二量体化したビスフェノールなどのヒンダードフェノール、サリチル酸エステル、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン又はニッケル錯塩の光安定剤、カーボンブラック、ルチル型酸化チタンなどの紫外線遮へい剤、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどの多価アルコール、β-アミノクロトン酸エステル、2-フェニルインドール、ジフェニルチオ尿素、ジシアンジアミドなどの含窒素化合物、ジアルキルチオジプロピオン酸エステルなどの含硫黄化合物、アセト酢酸エステル、テヒドロ酢酸、β-ジケトンなどのケトン化合物、

13

有機ケイ素化合物、ホウ酸エステルなどといった非金属系安定剤が挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0033】また、充てん剤としては、例えば重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウムなどの炭酸塩、酸化チタン、クレー、タルク、マイカ、シリカ、カーボンブラック、グラファイト、中空又は中実ガラスビーズ、ガラス短繊維、カーボン繊維、金属繊維のような無機質系のもの、ポリアミドなどの耐熱性合成繊維、シリコンのような有機質系のものなどが挙げられる。

【0034】また、滑剤としては、例えば流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、低分子量ポリエチレンなどの純炭化水素系、塩素化炭化水素系、フルオロカーボンなどのフッ素化炭化水素系、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸などの脂肪酸系、脂肪酸アミド、ビス脂肪酸アミドなどの脂肪酸アミド系、脂肪酸の低級アルコールエステル、グリセリドなどの脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル（エステルワックス）などのエステル系のものの他、金属セッケン、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、脂肪酸とポリグリコール、ポリグリセロールの部分エステル、シリコンオイルなどが挙げられる。

【0035】さらに、改質剤としては、通常塩化ビニル系樹脂に慣用されているものであれば特に制限されず、例えばPMMAなどのゲル化促進剤、MBS、ABS、AES、塩素化ポリエチレンなどの衝撃強化剤、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、塩素化パラフィン、ハロゲン化合物などの難燃化剤、部分架橋NBR、アクリルゴム、ポリウレタンなどのゴム弾性を有する弾性付与剤、その他発泡剤、抗菌剤、帯電防止剤、界面活性剤、防曇剤、導電性付与剤などの中から任意に選択することができる。

【0036】本発明の成形材料の調製方法については特に制限はなく、従来公知の方法、例えば前記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び所望に応じて用いられる各種添加成分を、それぞれ所定の割合で用い、配合成分をリボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、高速ミキサーなどの配合機によって均一に分散し、さらにこの組成物を単軸又は二軸押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、コニーダーなどの混練機を用いて均質に混練分散する方法などにより、該成形材料を調製することができる。

【0037】このようにして得られた成形材料は、常用の押出成形機、射出成形機、カレンダー成形機などを用いて所望の形態に適宜賦形することができる。成形条件は、前記(C)成分を配合することなく処方された成形材料の場合と同様の条件にしても特に問題はない。

14

【0038】本発明の成形材料を用いた好適な成形方法を具体的に例示すると50mm単軸押出機(L/D=24~27、CR2.5~3.5)を用いた場合で硬度70度(10秒後読み)のものを得ようとすれば、成形条件は、シリンダー温度 $C_1=130\sim150^\circ\text{C}$ 、 $C_2=140\sim160^\circ\text{C}$ 、 $C_3=140\sim160^\circ\text{C}$ 、 $C_4=150\sim170^\circ\text{C}$ で、ヘッド温度 $H=150\sim170^\circ\text{C}$ 、ダイス温度 $D=160\sim180^\circ\text{C}$ 、スクリュウ回転数=10~50回/分の範囲で選ばれる。また、射出成形の場合は、成形条件は、シリンダー温度 $C_1=170\sim180^\circ\text{C}$ 、 $C_2=180\sim190^\circ\text{C}$ 、 $C_3=180\sim190^\circ\text{C}$ 、ノズルヘッド=170~190℃、射出圧力=40~70kg/cm²の範囲で選ばれる。

【0039】

【発明の効果】本発明の成形材料から得られる成形体は非粘着性、耐汚染性に優れ、かつブリードも極めて少ないので外観不良や加工性不良、アッセンブリ工程による他の部材との接着性不良などを起こすことがない上、他部材を汚染することがなく、非粘着性、耐汚染性が長期にわたって保持されるという優れた効果があり、その実用性は極めて大きい。

【0040】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0041】なお、成形物の粘着性及び汚染性は次のように求めた。

(1) 粘着性

試料表面にセロハンフィルムを押圧し、剥がす際の触感として粘着性を判定し、以下の基準により評価した。

5…全く抵抗なしに剥離

4…軽く剥離

3…わずかに抵抗を感じて剥離

2…抵抗を感じ、バラツキを生じながら剥離

1…剥離困難

【0042】(2) 汚染性

試料表面に綿ぼり、アッシュ、糸屑を付着させ、その付着面を清浄なサラシで拭き、その汚れが生じなくなるまでの回数を測定し、以下の基準で評価した。

3…1~2回で汚れが認められない

2…3~4回で汚れが認められない

1…5回以上で汚れが認められない

この評価においては3の場合が合格になる。

【0043】製造例1

(a) 成分のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造

オクタメチルシクロテトラシロキサン1500重量部、メタクリロキシプロピルメチルシロキサン1.1重量部及び純水1500重量部を混合し、これにラウリン酸ナトリウム15重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸10

重量部を添加してからホモミキサーでかきまぜ乳化したのち、圧力3000psiのホモジナイザーに2回通して安定なエマルジョンを調製した。次いで、これを70℃で12時間加熱後、15℃まで冷却して3日間熟成したのち、炭酸ナトリウムを用いて、このエマルジョンのpHを7に調整し、4時間窒素ガスを吹き込んでから水蒸気蒸留して揮発性のシロキサンを留去し、次いで、純水を加えて不揮発分を45重量%に調整することにより、メタクリロキシプロピル基含有オルガノシロキサンを0.03モル%を含有するポリオルガノシロキサンのエマルジョンが得られた(以下、これをa-1と記す)。また、上記メタクリロキシプロピルメチルシロキサンを2.2重量部としたほかは、同様の方法にてポリオルガノシロキサンのエマルジョンa-2を得た。

【0044】製造例2

(C)成分のアクリル変性ポリオルガノシロキサンの製造

かきまぜ機、コンデンサー、温度計及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、製造例1で得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンa-1 477重量部(ポリオルガノシロキサン分214.5重量部)と純水450重量部を仕込み、窒素ガス気流下に器内を10℃に調整し*

*たのち、t-ブチルヒドロペルオキシド0.4重量部、L-アスコルビン酸2.0重量部、硫酸第一鉄7水和物0.008重量部を加え、次いで器内温を10℃に保ちながら、メチルメタクリレート92重量部を3時間かけて滴下し、滴下終了後、さらに1時間かきまぜを続けて反応を完結させた。得られたアクリル変性ポリオルガノシロキサンのエマルジョンは固形分濃度約30重量%であった。

【0045】次いで、このエマルジョン1000重量部をかきまぜ機付きの容器に仕込み60℃に加熱し、ここに硫酸ナトリウム92重量部を純水563重量部に溶解した溶液を加えて、アクリル変性ポリオルガノシロキサンを析出させ、ろ過・水洗を繰り返してから60℃で乾燥してアクリル変性ポリオルガノシロキサン(以下C-1と略記する)を得た。さらに、ポリオルガノシロキサンエマルジョンの種類、量及びメタクリル系単量体の種類及び量を表1に示すように変えた以外は、前記と同様にしてアクリル変性ポリオルガノシロキサンC-2及びC-3を得た。

【0046】

【表1】

アクリル変性ポリオルガノシロキサンの記号		C-1	C-2	C-3
(a)ポリオルガノシロキサン	ポリオルガノシロキサンの種類	a-1	a-1	a-2
	メタクリロキシプロピル基含有			
	オルガノシロキサン単位含有量 (モル%)	0.03	0.03	0.06
(b)グラフト共重合単量体 (モル比)	メチルメタクリレート	100.0	98.0	99.0
	2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート	0	2.0	1.0
a/b (重量比)		7/3	7/3	5/5

【0047】実施例1～3、比較例1

ポリ塩化ビニル[TX1300、平均重合度1300、信越化学(株)製]100重量部に対し、可塑剤ジイソニルフタレート(DINP)50重量部、エポキシ化大豆油3重量部、重質炭酸カルシウム10重量部、Ba-Zn系安定剤3重量部及び製造例2で得られた各種アクリル変性ポリオルガノシロキサン30重量部を混合し、これを3.5インチテストロール(2本)上で150℃で7分間混練し、ロールシート成形物を作成し、次いで、これを鏡面板で挟持して170℃で4分間予熱し※

※たのち、100kg/cm²の圧力で4分間加圧して120×120×1.5mmの試料を作成した。このようにして得られた試料の粘着性及び汚染性を確認した。その結果を表2に示す。

【0048】次に比較のため、比較例1としてアクリル変性ポリオルガノシロキサンを添加しないこと以外は、前記と同様にして試料を作成し、その粘着性及び汚染性を確認した。その結果を表2に示す

【0049】

【表2】

		実 施 例			比 較 例
		1	2	3	1
アクリル変性ポリオルガノシロキサンの種類		C-1	C-2	C-3	使用せず
評 価	粘 着 性	5	5	5	1
	汚 染 性	1	1	1	3

【0050】実施例4～12

アクリル変性ポリオルガノシロキサンとしてC-2を用い、表3に示すように各成分を配合し、実施例1～3と同様にして試料を作成し、粘着性及び汚染性を測定した。その結果を表3に示す。

【0051】比較例2～4

*

*アクリル変性ポリオルガノシロキサンを用いずに、表3に示すように各成分を配合し、実施例1～3と同様にして試料を作成し、粘着性及び汚染性を測定した。その結果を表3に示す。

【0052】

【表3】

		比較例			実施例								
		2	3	4	4	5	6	7	8	9	10	11	12
配合割合(重量%)	TK-1800	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	DINP	50	75	100	50	50	50	75	75	75	100	100	100
	エポキシ化大豆油	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	重質炭酸カルシウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Ba-Zn系複合安定剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	アクリル変性ポリオルガノシロキサンC-2	0	0	0	10	30	50	10	30	50	10	30	50
評価	粘着性	2	2	1	4	5	5	4	4	5	4	4	4
	汚染性	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1

【0053】表2及び表3に示すように、本発明の成形材料から成る成形品の粘着性と汚染性は対応する比較例の配合と比べていずれも良くなっており、非粘着性及び耐汚染性の優れたものであることが分かる。なお、実施※

※例8の試料について促進ブリード試験(70℃、相対湿度90%、96時間)を行ったところ、なんらブリード現象はみられなかった。